

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02175825 A**

(43) Date of publication of application: **09.07.90**

(51) Int. Cl.

C22B 11/00
C09K 3/00
C22B 7/00

(21) Application number: **63329875**

(22) Date of filing: **27.12.88**

(71) Applicant: **SHINKO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAKEUCHI MASAKO**
WAKABAYASHI SHINICHI
KAZAMA TOMOFUMI

(54) **SOLUTION FOR PEELING SILVER FROM
COPPER OR COPPER ALLOY**

polyoxyethylene alkylphenol ether.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the peeling solution capable of handling with easy and safety and enabling silver peeling without causing damage to a copper (alloy) material as a substrate by incorporating, as a main agent, one or more kinds among pentacyclic and hexacyclic compounds, such as barbituric acid and uracil.

CONSTITUTION: A silver-peeling solution containing, as main agent, one or more compounds among pentacyclic and hexacyclic compounds having a radical represented by a formula, such as barbituric acid, uracil, glutarimide, 2-pyrrolidone, 3-pyrrolidone, 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid, and proline, is prepared. Further, it is desirable that the above solution contains alkali components, such as KOH and NaOH, for the purpose of regulating electric conductivity. Moreover, it is preferable that the above solution contains, as surfactant, one or more kinds among pyridinium salt such as lauryl pyridinium chloride, alkyl sulfonate such as sodium laurylsulfate, polyoxyethylenesorbitan fatty acid ester, and

H
- N -

⑫ 公開特許公報(A)

平2-175825

⑮ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月9日

C 22 B 11/00

C 09 K 3/00

C 22 B 7/00

Z

6779-4H

G

7325-4K

7619-4K

C 22 B 11/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑭ 発明の名称 銅もしくは銅合金上の銀剥離液

⑯ 特 願 昭63-329875

⑰ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発 明 者 竹 内 昌 子 長野県長野市大字栗田字舍利田711番地 新光電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 若 林 信 一 長野県長野市大字栗田字舍利田711番地 新光電気工業株式会社内

⑳ 発 明 者 風 間 智 文 長野県長野市大字栗田字舍利田711番地 新光電気工業株式会社内

㉑ 出 願 人 新光電気工業株式会社 長野県長野市大字栗田字舍利田711番地

㉒ 代 理 人 弁理士 綿 貫 隆 夫 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

銅もしくは銅合金上の銀剥離液

2. 特許請求の範囲

1. バルビツール酸、ウラシル、グルタリイミド、2-ピロリドン、3-ピロリドン、2-ピロリドン-5-カルボン酸、プロリンのよ

うに-N-を有する5員環及び6員環化合物のうちから選ばれる1種以上の化合物を主剤として含むことを特徴とする銅もしくは銅合金上の銀剥離液。

2. 電気伝導性調整のため、KOH、NaOHのようなアルカリ成分を含むことを特徴とする請求項1記載の銅もしくは銅合金上の銀剥離液。

3. 塩化ラウリルビリジニウム等のビリジニウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、およびポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルのうちの1種

以上の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1または2記載の銅もしくは銅合金上の銀剥離液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は下地の銅もしくは銅合金材を傷めることなく銀を剥離しうる剥離液に関する。

(従来技術)

コネクタ等の電子部品では、その端子部に銀めっきを施すものが多い。またこれら電子部品では、素材として銅もしくは銅合金材が多く使用される。一般に剥離液に要求される重要な特性は、いかに下地の素材を傷めずに下地上の皮膜を剥離するかである。従来、銅もしくは銅合金材上の銀の剥離液としては、シアン系化合物を含む強アルカリ性電解剥離液が一般的であった。

(発明が解決しようとする課題)

しかるに従来の上記電解剥離液には次のような問題点があった。

すなわち、毒物であるシアン系化合物を含むた

めに取り扱いに慎重さを要するとともに、高い水準の廃水処理が要求される。また、従来の剥離液では、銅上の銀の選択剥離は不可能であった。

そこで本発明は上記問題点を解消すべくなされたもので、その目的とするところは、下地の銅もしくは銅合金材を傷めることなく銀を剥離することができ、また取扱いも容易な、銅もしくは銅合金材上の銀剥離液を提供するにある。

(発明の概要)

上記目的は本発明によれば、バルビツール酸、ウラシル、グルタリミド、2-ピロリドン、3-ピロリドン、2-ピロリドン-5-カルボン酸、

アロリンのように $\text{H}-\text{N}-$ を有する5員環及び6員環化合物のうちから選ばれる1種以上の化合物を主剤として含むことを特徴とする銅もしくは銅合金上の銀剥離液により達成される。

上記の主剤である $\text{H}-\text{N}-$ を有する5員環、6員環化合物は単独でもよく、また2種以上を併用して用いてもよい。溶媒はいずれも水を用い、また

主剤の添加量は5～200g/l、好適には10～50g/lがよい。

上記主剤のみの各水溶液はいずれも弱酸性を呈する。このうち2-ピロリドン-5-カルボン酸は単独の水溶液であっても、銅もしくは銅合金材上の銀を有効に剥離することができた。

しかし、好適にはいずれの主剤を用いるときも、電気伝導性を付与するためにKOH、NaOHのようなアルカリ成分を添加する。このアルカリ成分の添加量は0.1～20g/lとする。これにより剥離液の電気伝導性が良好となり、電解剥離による銀の剥離がより容易に行える。

このアルカリ成分の添加により、剥離液のpHがアルカリ側になるものもあるが、依然として酸性側のpH範囲で使用しうるものがある(例えば2-ピロリドン-5-カルボン酸)。このように酸性側で使用しうることは、例えば、フォトレジストなどアルカリに弱い材料が素材上に固着されている場合などに、該材料を傷めずに銀の剥離が行えるので有利である。

さらに塩化ラウリルビリジニウム等のビリジニウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、ツィーン(商品名)等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トライトンX(商品名)等のポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルのうちの1種以上の界面活性剤を1mg～10g/l、好適には10mg～1g/l添加すると銅もしくは銅合金材の表面を一層荒らすことなく銀の剥離が行える。

(実施例)

通常の前処理を施した板厚0.15mmの銅合金MF202材(三菱電機製)に、表1の組成の浴を用いて、60℃、50A/dm²で6.8μmの部分銀めっきを施した。

表 1 銀めっき浴組成

KAg(CN) ₂	150 g/l
K ₂ C ₂₀ H ₄₁ O ₇	100 g/l
K ₂ HPO ₄	30 g/l

表 2 剥離液組成

実施例	2-ピロリドン-5-カルボン酸	20 g/l
1	KOH	5 g/l
	pH	3.7

次に上記により形成した銀めっき皮膜を、実施例1に示す組成の剥離液を用いて、常温、0.5A/dm²、2.5minの条件で電解剥離したところ、銅部分は剥離液によりほとんど侵されずに、銀めっき皮膜のみを選択的に剥離できた。

なおKOHを添加しなくとも銀めっき皮膜のみの選択剥離が可能であった。

また、実施例1の剥離液に、塩化ラウリルビリジニウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ツィーン(商品名)、トライトンX(商品名)の界面活性剤のうち1種以上を10mg～1g/l添加した剥離液を用いたところ、銀めっき皮膜剥離後の銅もしくは銅合金材の表面は平滑で、表面の荒れを一層抑止できた。

表3に、剥離液の実施例2～14を示す。

表 3 剝離液組成

実施例 2	バルビツール酸	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.5
実施例 3	バルビツール酸	20g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.3
実施例 4	ウラシル	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.2
実施例 5	ウラシル	20g/ℓ
	KOH	10g/ℓ
	PH	10.4
実施例 6	グルタルイミド	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.4
実施例 7	グルタルイミド	20g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	10.9
実施例 8	2-ピロリドン	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	12.0

実施例 9	2-ピロリドン	20g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.7
実施例 10	3-ピロリドン	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.9
実施例 11	3-ピロリドン	20g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.5
実施例 12	2-ピロリドン-5-カルボン酸	20g/ℓ
	KOH	10g/ℓ
	PH	10.7
実施例 13	L-プロリン	10g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	11.5
実施例 14	L-プロリン	20g/ℓ
	KOH	5g/ℓ
	PH	10.5

実施例2～14の剝離液を用いて、銅もしくは銅合金材上の銀めっき皮膜の電解剝離を実施例1と同一の条件で行ったところ、実施例1と同様、銀めっき皮膜のみを選択的に剝離できた。

また実施例2～14の剝離液に前記と同様の界面活性剤を添加した剝離液を用いたところ、銅もしくは銅合金材の表面を一部傷めずに、銀めっき皮膜の剝離が行えた。

(発明の効果)

以上のように本発明によれば、下地の銅もしくは銅合金材をほとんど傷めずに、銀を選択的に剝離しうる。しかも、取扱いも安全かつ容易で、作業環境も改善しうる。

特許出願人

新光電気工業株式会社

代表者 川谷 幸彦

代理人(7762)弁理士

弁理士 綿貫 隆一



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成6年(1994)8月2日

【公開番号】特開平2-175825

【公開日】平成2年(1990)7月9日

【年通号数】公開特許公報2-1759

【出願番号】特願昭63-329875

【国際特許分類第5版】

C22B 11/00

C09K 3/00 Z 8517-4H

C22B 7/00 G 8722-4K

【FI】

C22B 11/04 9271-4K

手続補正書

平成 6 年 2 月 3 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願第329875号

2. 発明の名称

銅もしくは銅合金上の銀剥離液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 長野県長野市大字栗田字金利田711番地
名称 新光電気工業株式会社
代表者 井上貞夫

4. 代理人

〒350
住所 長野県長野市中野所3丁目12番9号
クレイセンタービル 電話0258(28)5355
氏名 (1752) 赤澤士 綿 寛 隆

5. 補正命令の付

自 発

6. 補正により増加する請求項の数

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

別紙のとおり

8. 補正の内容

1) 特許請求の範囲を次のように補正する。

1. パルビツール酸、ウラシル、グルタルイミド、2-ピロリドン、3-ピロ

リドン、2-ピロリドン-5カルボン酸、プロリンのように-N^H-を有する
5員環または6員環化合物(ただしコハク酸イミドおよびフタル酸イミドを
除く)のうちから選ばれる1種以上の化合物を主剤として含むことを特徴と
する銅もしくは銅合金上の銀剥離液。

2. 電気伝導性調整のため、KOH、NaOHのようなアルカリ成分を含むことを特
徴とする請求項1記載の銅もしくは銅合金上の銀剥離液。

3. 塩化ラウリルビリジニウム等のビリジニウム塩、テウリル硫酸ナトリウム
等のアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル
、またはポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルのうちの1種以上
の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1または2記載の銅もしくは銅
合金上の銀剥離液。

2) 明細書第3頁第13行目~第14行目の「5員環および6員環化合物」を「
5員環または6員環化合物(ただしコハク酸イミドおよびフタル酸イミドを除く
)」と補正する。

